

明 細 書

感光性組成物用現像液とそれを用いたパターン化されたレジスト膜の形成方法

技術分野

- [0001] 本発明は、感光性組成物を現像するための現像液、およびそれを用いたパターン形成方法に関するものである。

背景技術

- [0002] 半導体デバイスや液晶表示装置の製作などを始めとする種々の分野において、微細加工あるいはパターニングのためにポジ型またはネガ型のフォトリソグが用いられていることは周知である。従来、このようなフォトリソグとして、ノボラック樹脂とキノンジアジド感光剤からなるポジ型感光性組成物、化学増幅型のポジ型あるいはネガ型感光性組成物、ポリビニルシンナメート系感光性組成物、ビスアジドーゴム系感光性組成物、光重合系感光性組成物などのネガ型レジスト等種々のものが用いられている。このようなフォトリソグには、使用目的に応じ種々の特性が要求される。例えば、半導体デバイスの加工においては、高感度、高解像度、耐エッチング性などの特性が要求される。
- [0003] 一方、半導体デバイス、液晶表示装置、プリント回路基板などの製作においては、層間絶縁膜をはじめ様々な要素がパターニング加工されている。このような要素は、例えば半導体デバイス等の製造工程（例えば、CVDによる配線蒸着工程）においては400℃を超える高温に曝される。従って、このような高温に曝される層間絶縁膜などの材料には、耐熱性の点から有機材料では十分には対応できず、無機材料の使用が望まれている。かかる無機材料としては、シリカ系セラミックス膜が、耐熱性の他、耐磨耗性、耐蝕性、絶縁性、透明性等にも優れているため、半導体デバイス、液晶表示装置、プリント回路基板等において有用なパターン化被膜として用いられている。
- [0004] このようなパターン化されたシリカ系セラミックス膜は、パターン化されたフォトリソグをエッチングマスクとして用い、セラミックス膜をエッチングすることにより形成される

のが一般的である。これに対し、例えば、基板上にポリシラザンを含む塗布液を塗布して塗膜を形成させ、該塗膜に酸化雰囲気下で紫外線をパターン状に照射して紫外線露光部分を硬化させた後、紫外線未露光部分を除去し、その後パターン化されたポリシラザン膜をセラミックス膜に転化させることにより、セラミックス膜パターンを形成する方法が提案されている(特許文献1)。

- [0005] ところで、半導体デバイス等の加工は微細化の一途をたどっており、このため、レジストのタイプとしては解像度の高いポジ型であって、かつ耐酸素プラズマ性など耐エッチング性の高い材料が望まれる。また、パターンニングされた被膜を層間絶縁膜として残留させて使用する場合には、該被膜材料として、上記の微細化に伴う要件の他、さらに層間絶縁膜において要求される高耐熱性、低誘電率、透明性等の諸特性に優れた材料であることが望まれる。
- [0006] このような要請に応えるべく、本発明者らは、ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物を用いて、パターン化されたポリシラザン膜を形成させ、さらにそれを周囲雰囲気において放置または焼成することによりシリカ系セラミックス被膜に転化させる方法を提案した(特許文献2および3)。この方法においては、感光性ポリシラザン組成物膜の露光部分において生成した酸によりポリシラザンのSi-N結合が解裂し、 H_2O 分子との反応によりシラノール(Si-OH)結合が形成され、ポリシラザンの分解が起こる。この提案された方法においては、ポリシラザンの分解を図るために、露光後の感光性ポリシラザン組成物膜を水と接触させることが記載されている。
- [0007] しかし、これらの方法では、ポリシラザンの分解が感光性ポリシラザン組成物の膜表面近傍でしか進まないためと考えられるが、分解処理条件によってはその後のアルカリ水溶液による現像時に露光部の除去が充分に行われず、現像後にパターンに現像残渣が存在することがあった。
- [0008] 本発明者らは、さらにこれらの問題点を解決すべく検討し、露光された感光性ポリシラザン組成物膜を加湿処理してポリシラザンの分解を行う方法を提案した(特許文献4および5)。この方法によれば、短時間でポリシラザンの分解が行うことができ、かつ現像後のパターンに現像残渣も発生しない。
- [0009] 特許文献1:特開平5-88373号公報

特許文献2: 特開平2000-181069号公報

特許文献3: 特開平2001-288270号公報

特許文献4: 特開平2002-72502号公報

特許文献5: 特開平2002-72504号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] しかしながら、この方法では、従来の方法に比べると露光後の被膜を加湿するための工程および装置が必要となる。実際の製造工程において、これらの工程および装置を追加することは歩留まりの観点からは改良の余地があった。

課題を解決するための手段

- [0011] 本願発明は上記のような問題点に鑑み、
本発明による感光性組成物の現像に用いられる現像液は、アミン-N-オキシド基、スルホン酸塩基、硫酸塩基、カルボン酸塩基、およびリン酸塩基からなる群から選ばれる、少なくともひとつの親水性基を有する化合物と、水とを含んでなること、を特徴とするものである。
- [0012] また、本願発明によるパターン化された感光性レジスト膜の形成方法は、感光性組成物を基板に塗布し、露光し、現像することにより、パターン化されたレジスト膜を形成させる方法において、アミン-N-オキシド基、スルホン酸塩基、硫酸塩基、カルボン酸塩基、およびリン酸塩基からなる群から選ばれる、少なくともひとつの親水性基を有する化合物と、水とを含んでなる現像液により現像すること、を特徴とするものである。

発明の効果

- [0013] 本発明によれば、感光性組成物、特にケイ素含有コポリマーを含んでなる感光性組成物、を現像する際に、特別な工程や装置を用いずに、優れた性能を有するレジストパターンを形成することができる。

図面の簡単な説明

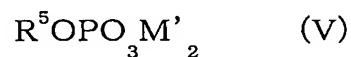
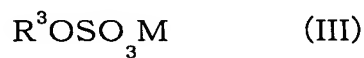
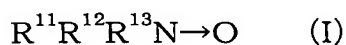
- [0014] [図1] 本発明による現像プロセスを示す概念図である。

符号の説明

- [0015] 1 基板
2 感光性組成物
3 マスク
4 スカム

発明を実施するための最良の形態

- [0016] 本発明による感光性組成物の現像に用いられる現像液は、アミン-N-オキシド基、スルホン酸塩基、硫酸塩基、カルボン酸塩基、およびリン酸塩基からなる群から選ばれる、少なくともひとつの親水性基を有する化合物と、水とを含んでなる。
- [0017] アミン-N-オキシド基、スルホン酸塩基、硫酸塩基、カルボン酸塩基、およびリン酸塩基からなる群から選ばれる、少なくともひとつの親水性基を有する化合物は、本発明の効果を損なわないものから任意に選択することができるが、通常は水溶性のものが選択され、現像液自体は水溶液であることが一般的である。
- [0018] このような化合物のうち、好ましいものは下記の一般式(I)～(V)で表されるものである。



ここで、

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^2 、および R^4 は、それぞれ独立に置換または非置換の、アルキル基、アルケニル基、またはアリール基であり、

R^3 および R^5 は、置換または非置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ポリオキシエチレンアルキル基、またはポリオキシエチレンアルキルフェニル基であり、

M および M' は塩基性基

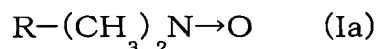
である。

- [0019] 一般式(I)の化合物は、アミン-N-オキシド基を有する化合物である。このような化

化合物は、アミン-N-オキシド基により水溶性であるのが一般的である。本発明においては、 R^{11} 、 R^{12} 、および R^{13} は、それぞれ独立に置換または非置換の、アルキル基、アルケニル基、またはアリール基であることが好ましいが、そのうちの少なくともひとつが親油性を与える有機基であることがより好ましい。より具体的には、親油性を与える有機基は炭素数2〜26のアルキル基、炭素数2〜26のアルケニル基、炭素数6〜10のアリール基であることが好ましい。特に好ましいのは R^{11} 、 R^{12} 、および R^{13} のうち少なくともひとつがアルキル基であるアルキルアミン-N-オキシド化合物である。このような親油性を与える基を有する化合物は一般的な界面活性剤のように、親水性基と親油性基とを具備するものである。ここで、 R^{11} 、 R^{12} 、および R^{13} はそれぞれ独立に選択され、必要に応じて各種の置換基で置換されていてもよい。このような置換基としては、アルキル基、アリール基、水酸基、ハロゲン原子、アミン-N-オキシド基、スルホン酸塩基、硫酸塩基、カルボン酸塩基、およびリン酸塩基があげられる。このような化合物として、具体的には、ラウリルジメチルアミノオキサイド、ラウリルアミドプロピルアミノオキサイド、トリエチルアミノオキサイド、および $O \leftarrow N(CH_2)_3 - (CH_2)_2 - (CH_2)_2$ $N \rightarrow O$ が挙げられる。

[0020] 本発明による現像液がアミン-N-オキシド基を有する化合物を含む場合、その化合物濃度が0.005〜2モル/リットルであることが好ましく、0.01〜1.5モル/リットルであることがより好ましい。

[0021] 一般式(I)で表される化合物のうち、下記一般式(Ia)で表される化合物が好ましい。



ここでRはアルキル基であり、炭素数6〜22の直鎖アルキル基であることが特に好ましい。特に好ましいのはラウリルジメチルアミノオキサイドである。

[0022] 一般式(II)の化合物は、スルホン酸塩基を有する化合物である。このような化合物は、スルホン酸塩基により水溶性を有するものであり、 R^2 基が親油性を有する場合には界面活性剤として使用できるものである。 R^2 基は好ましくは炭素数2〜26のアルキル基、炭素数2〜26のアルケニル基、炭素数6〜10のアリール基であり、必要に応じてアミド基、アミノ基、水酸基、アミン-N-オキシド基、スルホン酸塩基、硫酸塩基、カ

ルボン酸塩基、またはリン酸塩基により置換されていてもよい。

- [0023] Mは塩基性基であり、好ましくは、アルカリ金属(例えばナトリウムおよびカリウム)、アルカリ土類金属(例えばカルシウムおよびマグネシウム)、およびアンモニウム化合物(例えばアンモニウム)であるが、その他の金属あるいは有機塩基性化合物も用いることができる。Mが2価以上の基であるときには、その塩基性基ひとつに対して、複数の官能性を有するカルボン酸が結合していても、1官能性のカルボン酸が2個以上結合していてもよい。なお、ここで塩基性基Mには水素は含まれない。
- [0024] このような化合物としては、アルキルスルホン酸、アルキルアールスルホン酸などのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、およびトリエタノールアミン塩、などが挙げられる。より具体的には、スルホコハク酸ラウリル2ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、およびラウロイルサルコシンナトリウム、が挙げられる。本願発明においては、このような化合物はアルキルスルフォネート化合物であることが好ましい。
- [0025] 一般式(III)の化合物は、硫酸塩基を有する化合物である。このような化合物は、硫酸塩基により水溶性を有するものであり、 R^3 基が親油性を有する場合には界面活性剤として使用できるものである。 R^3 基は、置換または非置換の、アルキル基、アルケニル基、アール基、ポリオキシエチレンアルキル基、またはポリオキシエチレンアルキルフェニル基であり、好ましくは炭素数2〜26のアルキル基、炭素数2〜26のアルケニル基、炭素数6〜10のアール基、オキシエチレン基の重合度が1〜30でアルキル基の炭素数が2〜26であるポリオキシエチレンアルキル基またはポリオキシエチレンアルキルフェニル基であり、必要に応じてアミド基、アミノ基、水酸基、アミン-N-オキシド基、スルホン酸塩基、硫酸塩基、カルボン酸塩基、またはリン酸塩基により置換されていてもよい。
- [0026] Mは塩基性基であり、前記の一般式(II)の化合物の場合と同様に定義される。
- [0027] このような化合物としては、アルキル硫酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸などのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、およびトリエタノールアミン塩、より具体的にはラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、およびポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムが挙げられる。

- [0028] 一般式(IV)の化合物は、カルボン酸塩基を有する化合物である。このような化合物は、カルボン酸塩基により水溶性を有するものであり、 R^4 基が親油性を有する場合には界面活性剤として使用できるものである。 R^4 基は好ましくは炭素数2〜26のアルキル基、炭素数2〜26のアルケニル基、炭素数6〜10のアリール基であり、必要に応じてアミド基、アミノ基、水酸基、アミン-N-オキシド基、スルホン酸塩基、硫酸塩基、カルボン酸塩基、またはリン酸塩基により置換されていてもよい。
- [0029] Mは塩基性基であり、前記の一般式(II)の化合物の場合と同様に定義される。
- [0030] このような化合物としては、高級脂肪酸のアルカリ塩、例えばラウリン酸アンモニウム、ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、およびオレイン酸アンモニウム、ならびにアシル化されたアミノ酸の塩、例えばN-ラウロイル-グルタミン酸ナトリウム、N-ラウロイル-グルタミン酸トリエタノールアミン、N-ココイル-N-メチルタウリンナトリウム、ラウロイルサルコシンナトリウム、ラウロイルメチルタウリンナトリウム、ラウロイルメチル β -アラニンナトリウム、およびN-ラウロイル-グルタミン酸アンモニウム、などが挙げられる。
- [0031] 一般式(V)の化合物は、リン酸塩基を有する化合物である。このような化合物は、リン塩基により水溶性を有するものであり、 R^5 基が親油性を有する場合には界面活性剤として使用できるものである。 R^5 基は、置換または非置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ポリオキシエチレンアルキル基、またはポリオキシエチレンアルキルフェニル基であり、好ましくは炭素数2〜26のアルキル基、炭素数2〜26のアルケニル基、炭素数6〜10のアリール基、オキシエチレン基の重合度が1〜30でアルキル基の炭素数が2〜26であるポリオキシエチレンアルキル基またはポリオキシエチレンアルキルフェニル基であり、必要に応じてアミド基、アミノ基、水酸基、アミン-N-オキシド基、スルホン酸塩基、硫酸塩基、カルボン酸塩基、またはリン酸塩基により置換されていてもよい。
- [0032] M'は塩基性基であり、前記の一般式(II)の化合物の場合と同様に定義される。ただし、塩基性基M'は水素を包含する。
- [0033] このような化合物としては、アルキルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸などのナトリウム塩、カリウ

ム塩、アンモニウム塩、およびトリエタノールアミン塩、より具体的にはポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸ナトリウム、などが挙げられる。

[0034] 前記の親水性基を有する化合物は、アミン-N-オキシド基、スルホン酸塩基、硫酸塩基、カルボン酸塩基、およびリン酸塩基からなる群から選ばれる少なくともひとつをさらに有するものであることが好ましい。これらの基を有する親水性化合物を用いることで、本発明による現像液を用いて特にケイ素含有コポリマーを含んでなる感光性組成物を現像する際に、加湿工程を追加することなく、優れた現像性を達成することができる。言い換えれば、本発明による現像液を用いれば、ケイ素含有ポリマーを含んでなる感光性組成物の現像において加湿工程を省略して、工程数を削減することができる。

[0035] 本発明において、アミン-N-オキシド基、スルホン酸塩基、硫酸塩基、カルボン酸塩基、およびリン酸塩基からなる群から選ばれる、少なくともひとつの親水性基を有する化合物は、本発明の効果を発現させるために0.005モル/リットルの含有量で現像液に含まれることが好ましく、一方で、現像液の粘度を低く保つために2モル/リットル以下の含有量で現像液に含まれることが好ましい。すなわち、本発明において、これらの化合物は、好ましくは0.005〜2モル/リットル、より好ましくは0.01〜1.5モル/リットルの範囲で現像液に含まれる。なお、アミン-N-オキシド基、スルホン酸塩基、硫酸塩基、カルボン酸塩基、およびリン酸塩基からなる群から選ばれる親水性基を2つ以上有する化合物を用いた場合であっても、前記親水性基を有する化合物をの範囲内で用いることが好ましい。

[0036] また、本発明による現像液に用いる、親水性基を有する化合物は、アルキルアミン-N-オキシド化合物またはアルキルスルフォネート化合物であることが特に好ましい。これらの化合物を含んでなる本発明による現像液を用いることで特にケイ素含有コポリマーを含んでなる感光性組成物を現像する際に、加湿工程を追加することなく、優れた現像性を達成することができる。

[0037] 本発明による現像液は、前記の少なくともひとつの親水性基を有する化合物と水とからなるものである。一般に、本願発明の現像液は、前記の化合物が水に溶解され

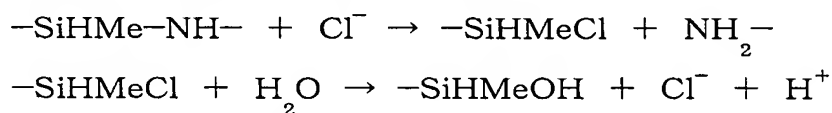
た水溶液の形態である。しかしながら、化合物の種類、必要に応じて添加するその他の添加剤、現像液のpHなどの条件によって、分散物の形態であってもよい。

[0038] 本願発明による現像液は、酸を加えることにより、現像済み基板における感光性組成物の残渣やスカムを低減させることができる。

[0039] 感光性組成物としてケイ素を含有するコポリマー、特にポリシラザン化合物、を含んでなる場合、このような効果は顕著である。これは、ケイ素含有コポリマーは、酸性水溶液中でコポリマーに水溶性部位が生成し、溶出するためと考えられる。感光性組成物がポリシラザンを含むものである例を図1を参照しながら説明すると以下の通りである。

[0040] 基板1上に感光性組成物2が塗布された感光材料を、マスク3を用いて露光する。この露光済み感光材料を現像すると、場合によってスカム4が発生する。このようなスカムが発生すると、解像度が劣化してしまう。

[0041] 感光性組成物がポリシラザン化合物を含むものである場合、現像液のpHを下げると、レジスト組成物の溶解性があがる。例えば現像液に塩酸を加えると、以下のような反応が起こって溶解性があがるものと考えられる。



[0042] 従って、現像液のpHを下げると、このように溶解性があがったレジスト組成物の表面は、図1(c)に示されるように均一に溶解し、その結果スカムが消失するものと考えられる。本発明の現像液は酸性からアルカリ性のいかなるpH領域でも使用することができるが、中性から酸性、特に酸性、のpH領域で本発明はさらに優れた現像性を達成することができる。

[0043] 加えることのできる酸としては、有機酸であっても無機酸であってもよい。具体的には、クエン酸、塩酸、ピバリン酸、酢酸、リン酸、フタル酸およびその他が挙げられる。

[0044] また、現像に際して、pHを一定に保つために、緩衝剤をさらに添加することができる。緩衝剤は用いる酸や、その他現像液に含まれる成分に応じて任意に選択することができる。具体的には、酢酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、フタル酸カリウム、塩酸カリウム、リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウムおよびその他が挙げられる。

- [0045] 本発明による現像液は、必要に応じてその他の添加剤を含んでいてもよい。このような添加剤としては消泡剤などが挙げられる。特に、本発明における親水性基を有する化合物は、界面活性剤と近似した特性を有するものがある。このとき、これらの化合物に依存して発泡性が高い場合があるので、消泡剤を添加することが好ましい。消泡剤としては、パーフルオロアルキルホスホリックアミド、グリセリン脂肪酸エステル、シリコーン樹脂系消泡剤などが好ましい。
- [0046] 本発明による現像液は、任意の感光性組成物の現像に用いることができる。このような感光性組成物としては、ノボラック樹脂、ポリイミド樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、アクリル樹脂などを含むものが挙げられるが、本発明による現像液は、ケイ素を含有するポリマーを含んでなる感光性レジスト樹脂の現像に用いることが好ましい。ケイ素を含むポリマーとしては、ポリシラザン、ポリシラン、または特開2002-311591号公報に記載されたポリマーなどが挙げられるが、特にポリシラザン化合物を含むものが好ましい。ポリシラザン化合物を含む感光性組成物を現像するのに、本願発明の現像液を用いることにより、十分な感度と解像度を達成することができる。
- [0047] 現像方法は特に限定されず、一般的に使用されている方法を用いることができる。具体的には、ディップ法、スプレー法、パドル法などの方法を挙げることができる。
- [0048] また、現像時、現像液が凍結しなければ現像が可能であるが、現像液の温度は一般に20〜70℃で行われる。現像液の温度は、現像する感光性組成物の種類や用途に応じて変化させることができる。一般に現像液の温度が低いと現像後の未露光部分表面が平滑に保たれ、傷の発生が現象する傾向があり、現像液の温度が高いと、感度が上昇する傾向がある。このような観点から、現像液の温度は、好ましくは20℃〜60℃、より好ましくは20〜50℃、である。現像液の温度を高くすることにより感度が上昇する理由は、現像液の温度を高くすることで、レジスト露光部と現像液との化学反応速度が向上し、その反応により生成する反応生成物の現像液への溶解が促進されるためと推定される。現像液の温度を高くし、感度を上昇させることによって、レジスト膜の厚さが増しても現像が可能となり、例えば3 μ m以上の膜厚があるレジスト膜を現像することも可能となる。現像液の温度を上記の範囲内とするために、現像槽や現像液を保持する現像液タンクを冷却または加熱する方法、または現像液の

送液ラインに加熱または冷却機構を持たせる方法を用いることができる。

[0049] 実施例1

感光性ポリシラザンのPGMEA溶液(固形分含有量20%)をシリコンウェハースにスピナーコーティング(回転速度:2000rpm)により塗布した後、110℃のホットプレート上で1分間加熱して、膜厚0.7 μ mの膜を形成させた。

[0050] この膜にステッパー(株式会社日立製作所製LD-5015iCW)を用いて、5mJステップで50mJまで位置を変えて露光を行った。

[0051] このように得られた露光済み基板を、室温(約23℃)の現像液により現像した。用いた現像液は、表1に記載された化合物を水に溶解させたものを用いた。また、比較例として、一般的な現像液であるTMAH2.38%水溶液(クラリアントジャパン株式会社製MIF-300)で現像した(比較例1-1)。さらに、特許文献4に準じて、TMAH2.38%水溶液で現像する前に、25℃80%RH雰囲気中で5分間加湿する工程を追加した場合についても検討した(比較例1-2)。

[0052] [表1]

表 1

	化合物	化合物濃度 (重量%)	感度	解像度
実施例1-1	ラウリルジメチル アミノオキサイド	5	○	○
実施例1-2	ラウリルジメチル アミノオキサイド	20	○	○
実施例1-3	トリメチル アミノオキサイド	5	○	○
実施例1-4	ラウリルアミドプロピル アミノオキサイド	5	○	○
実施例1-5	スルホコハク酸 ラウリル2ナトリウム	2	△	○
実施例1-6	ドデシルベンゼン スルホン酸ナトリウム	5	○	△
実施例1-7	ポリオキシエチレンラウリル エーテル硫酸アンモニウム	10	○	○
実施例1-8	トリス(モノクロロ プロピル)ホスフェート	20	○	○
比較例1-1	TMAH	2.38	×	×
比較例1-2	TMAH	2.38	○	○

[0053] 表中の評価条件は以下の通りである。

○:優れた感度または解像度を有する。

△:実用上、十分な感度または解像度を有する。

×:感度または解像度が測定できないほど劣っている。

[0054] 実施例2

実施例1-1の現像液に対して、クエン酸を6mol%、緩衝剤として酢酸アンモニウムを6mol%添加した。得られた現像液のpHは5.0であった。この現像液を用いて室温(約23℃)で前記の露光済み基板を現像したところ、スカムが減少して解像度がさらに改善された。

[0055] 実施例3

実施例1-1の現像液に対して、クエン酸を2mol%、消泡剤として変性シリコーン(商品名アンチホームE-20(花王株式会社製))を2重量%添加した。この現像液を用いて室温(約23℃)で前記の露光済み基板を現像したところ、スカムが減少して解像度がさらに改善された。

[0056] 実施例4

ラウリルジメチルアミノオキサイド5%水溶液50gを100ccガラス瓶に入れて、激しく攪拌したところ、起泡が認められた。このガラス瓶を静置したところ、10分後に泡が消失した。

[0057] 一方、ラウリルジメチルアミノオキサイド5%水溶液に消泡剤としてパーフルオロアルキルホスホリックアミドを0.05mol%添加した水溶液50gを100ccガラス瓶に入れて、激しく攪拌したところ、起泡は実質的に認められなかった。

[0058] 実施例5

アルキルアルコキシシランとしてメチルトリメトキシシラン150gと、金属キレート化合物としてジイソプロポキシチタンビスエチルアセチルアセテート(純度78%)1gと、有機溶媒としてプロピレングリコールモノプロピルエーテル500gと、を混合した後、70℃に加温した。反応混合物をスターラーで攪拌しながら、イオン交換水50gとプロピレングリコールモノプロピルエーテル50gとの混合物を、60℃、1時間で添加した。さらに、60℃に維持しながら10時間反応させた。ついでアセチルアセトン50gを添加した後、減圧下40℃で濃縮し、プロピレングリコールモノプロピルエーテルで希釈し、

固形分濃度が15重量%になるように調製した。この溶液に光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフレート、前記溶液の固形分に対して2重量%となりように添加した。さらに、溶解抑制剤として α -ブトキシカルボニルオキシメチルトリシクロデカン、を固形分に対して20重量%となるように添加した。この溶液に含まれるコポリマーは、シロキサン結合を有する、ケイ素を含有するポリマーであった。

[0059] この溶液をシリコンウェハー上にスピコート法により1500回転/分で塗布した。得られた膜厚は約0.4 μm であった。続いてホットプレート上で70°C/60秒の条件でプリベークを行った。得られたウェハー上の被膜をKrFエキシマステッパによって紫外光により露光した後、90°C/60秒間露光後加熱を行った。

[0060] 露光済みウェハーをラウリルジメチルアミノオキシドを5重量%含む水溶液で現像したところ、紫外光の照射部分のみが除去されてパターンを形成することができた。得られた感度および解像度は実用上十分なものであった。

[0061] 実施例6

感光性ポリシラザンのPGMEA溶液(固形分含有量50%)をシリコンウェハーにスピコートリング(回転速度:1500rpm)により塗布した後、100°Cのホットプレート上で2分間加熱して、膜厚3.5 μm の膜を形成させた。

[0062] この膜付き基板を3枚用意し、それぞれステッパを用いて、5mJステップで150mJまで位置を変えて露光を行った。

[0063] このように得られた露光済み基板を、現像液により現像した。現像液としてラウリルジメチルアミノオキシド水溶液(1.5重量%)を用い、現像液の温度を10°Cから75°Cの間で変化させて現像を行った。得られた結果は表2に示すとおりであった。

[表2]

	現像液温度	感度	未露光部表面状態
実施例6-1	10°C	800mJ/cm ²	○
実施例6-2	23°C	200mJ/cm ²	○
実施例6-3	40°C	20mJ/cm ²	○
実施例6-4	60°C	17mJ/cm ²	○
実施例6-5	70°C	17mJ/cm ²	○
実施例6-6	75°C	15mJ/cm ²	△

[0064] 未露光部表面状態の評価基準は以下の通りである。

○:良好

△:膜表面に若干の荒れが発生しているが、実用上問題なし

×:膜表面に荒れが発生し、実用不可

[0065] 実施例7

実施例6と同様にして膜付き基板を用意し、ミリスチルジメチルアミノキシド水溶液(10重量%)を用いて、35℃にて現像を行った。また、この現像液に消泡剤としてグリセリン脂肪酸エステルを2モル%添加して、同様に現像を行った。得られた結果は表3に示すとおりであった。

[表3]

表 3

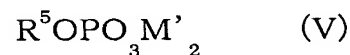
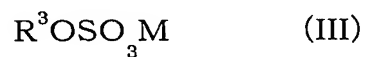
	消泡剤	解像度	現像液攪拌時の泡
実施例 7-1	なし	良好	多い
実施例 7-2	あり	良好	少ない

請求の範囲

[1] アミン-N-オキシド基、スルホン酸塩基、硫酸塩基、カルボン酸塩基、およびリン酸塩基からなる群から選ばれる、少なくともひとつの親水性基を有する化合物と、水とを含んでなることを特徴とする、感光性組成物の現像に用いられる現像液。

[2] 前記感光性組成物が、ケイ素を含有するコポリマーを含んでなるものである、請求項1に記載の現像液。

[3] 前記の親水性基を有する化合物が下記一般式(I)～(V)で表されるものである、請求項1または2に記載の現像液。



(式中、

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^2 、および R^4 は、それぞれ独立に置換または非置換の、アルキル基、アルケニル基、またはアリール基であり、

R^3 および R^5 は、置換または非置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ポリオキシエチレンアルキル基、またはポリオキシエチレンアルキルフェニル基であり、 M および M' は塩基性基である。)

[4] 前記の親水性基を有する化合物が、アミン-N-オキシド基、スルホン酸塩基、硫酸塩基、カルボン酸塩基、およびリン酸塩基からなる群から選ばれる少なくともひとつをさらに有するものである、請求項1～3のいずれか1項に記載の現像液。

[5] 消泡剤をさらに含んでなる、請求項1～4のいずれか1項に記載の現像液。

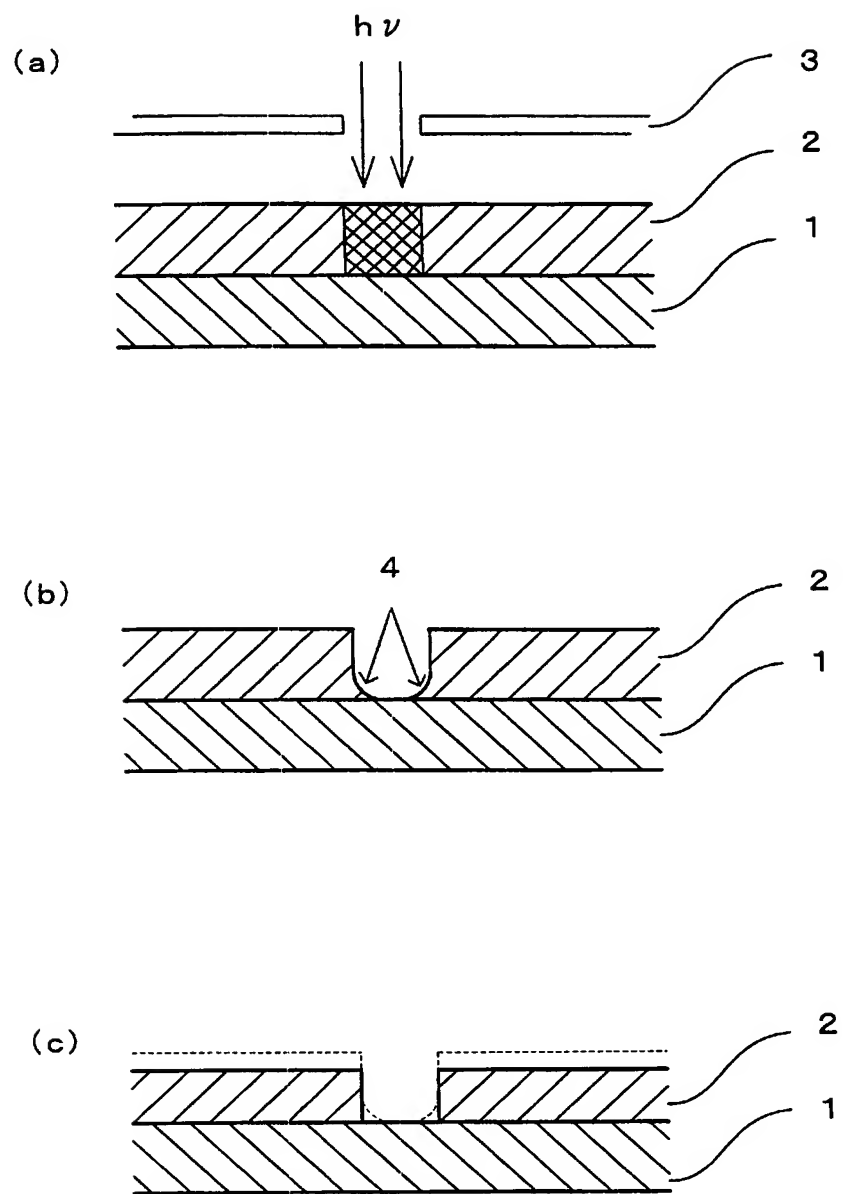
[6] アミン-N-オキシド基、スルホン酸塩基、硫酸塩基、カルボン酸塩基、およびリン酸塩基からなる群から選ばれる、少なくともひとつの親水性基を有する化合物を合計で0.005～2モル/リットル含んでなる、請求項1～5のいずれか1項に記載の現像液。

[7] ケイ素を含有するコポリマーが、シラザン結合を有するものである、請求項2～6の

いずれか1項に記載の現像液。

- [8] 温度が20ー70℃である、請求項1ー7のいずれか1項に記載の現像液。
- [9] 感光性組成物を基板に塗布し、露光し、現像することにより、パターン化されたレジスト膜を形成させる方法において、アミンーNーオキシド基、スルホン酸塩基、硫酸塩基、カルボン酸塩基、およびリン酸塩基からなる群から選ばれる、少なくともひとつの親水性基を有する化合物と、水とを含んでなる現像液により現像することを特徴とする、パターン化された感光性レジスト膜の形成方法。
- [10] 現像液の温度が20ー70℃である、請求項9に記載のパターン化された感光性レジスト膜の形成方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007706

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-167329 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 13 June, 2003 (13.06.03), Full text (Family: none)	1, 3, 4, 6, 8-10 5
X Y	JP 2003-195518 A (Shipley Co., L.L.C.), 09 July, 2003 (09.07.03), Full text & WO 03/52519 A1	1, 3, 4, 6, 8-10 5
X Y	JP 2003-131396 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 09 May, 2003 (09.05.03), Full text (Family: none)	1, 3, 4, 6, 8-10 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 July, 2004 (07.07.04)

Date of mailing of the international search report
20 July, 2004 (20.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007706

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-5382 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 January, 2003 (08.01.03), Full text (Family: none)	1,3,4,6,8-10 5
X Y	JP 2002-351091 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 December, 2002 (04.12.02), Full text (Family: none)	1,3,4,6,8-10 5
X Y	JP 2002-72501 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 12 March, 2002 (12.03.02), Full text & EP 1182512 A1 & US 2002/55066 A	1,3,4,6,8-10 5
X Y	JP 11-295899 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 29 October, 1999 (29.10.99), Full text (Family: none)	1,3,4,6,8-10 5
X Y	JP 10-133391 A (Konica Corp.), 22 May, 1998 (22.05.98), Full text & US 5994031 A1	1,3,4,6,8-10 5
X Y	JP 7-234522 A (Toyobo Co., Ltd.), 05 September, 1995 (05.09.95), Full text (Family: none)	1,3,4,6,8-10 5
X Y	JP 8-234449 A (Hoechst AG.), 13 September, 1996 (13.09.96), Full text & EP 720060 A1 & US 5900352 A1 & DE 4445820 A1	1,3,4,6,8-10 5
X Y	JP 5-61205 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 12 March, 1993 (12.03.93), Full text & US 5468594 A1 & DE 4226691 A1	1,3,4,6,8-10 5
Y	JP 2002-229219 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 August, 2002 (14.08.02), Par. Nos. [0017], [0018] (Family: none)	5
A	JP 2003-114537 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 April, 2003 (18.04.03), Full text (Family: none)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007706

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2004-126266 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 22 April, 2004 (22.04.04), Full text (Family: none)	1,3,4,6,8-10
P,X	JP 2004-109442 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 April, 2004 (08.04.04), Full text (Family: none).	1,3,4,6,8-10
P,X	JP 2004-86180 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 March, 2004 (18.03.04), Full text (Family: none)	1,3,4,6,8-10
P,X	JP 2003-295469 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Full text (Family: none).	1,3,4,6,8-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/32

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-167329 A (三菱化学株式会社) 2003.06.13, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6, 8-10
Y		5
X	JP 2003-195518 A (シップレーカンパニー エルエル シー) 2003.07.09, 全文 & WO 03/52519 A1	1, 3, 4, 6, 8-10
Y		5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.07.2004

国際調査報告の発送日

20.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 俊彦

2H

9221

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2003-131396 A (三菱化学株式会社) 2003.05.09, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6, 8-10 5
X Y	JP 2003-5382 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.01.08, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6, 8-10 5
X Y	JP 2002-351091 A (富士写真フイルム株式会社) 2002.12.04, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6, 8-10 5
X Y	JP 2002-72501 A (富士写真フイルム株式会社) 2002.03.12, 全文 & EP 1182512 A1 & US 2002/55066 A	1, 3, 4, 6, 8-10 5
X Y	JP 11-295899 A (三菱製紙株式会社) 1999.10.29, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6, 8-10 5
X Y	JP 10-133391 A (コニカ株式会社) 1998.05.22, 全文 & US 5994031 A1	1, 3, 4, 6, 8-10 5
X Y	JP 7-234522 A (東洋紡績株式会社) 1995.09.05, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6, 8-10 5
X Y	JP 8-234449 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 1996.09.13, 全文 & EP 720060 A1 & US 5900352 A1 & DE 4445820 A1	1, 3, 4, 6, 8-10 5
X Y	JP 5-61205 A (富士写真フイルム株式会社) 1993.03.12, 全文 & US 5468594 A1 & DE 4226691 A1	1, 3, 4, 6, 8-10 5
Y	JP 2002-229219 A (日立化成工業株式会社) 2002.08.14, 【0017】, 【0018】 (ファミリーなし)	5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-114537 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 04. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-10
PX	JP 2004-126266 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004. 04. 22, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6, 8-10
PX	JP 2004-109442 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 04. 08, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6, 8-10
PX	JP 2004-86180 A (富士写真フイルム株式会社) 2 004. 03. 18, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6, 8-10
PX	JP 2003-295469 A (三菱製紙株式会社) 200 3. 10. 15, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6, 8-10